



PATENT
2429-1-023

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Avelino CORMA CANÓS *et al*
SERIAL NO. : 10/630,366 ART UNIT: 1764
FILED : July 30, 2003
FOR : A MICROPOROUS CRYSTALLINE ZEOLITE MATERIAL
(ITQ-20) AND PRODUCTION METHOD THEREOF

PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

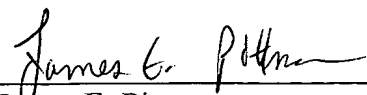
Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
SPAIN	200100267	JANUARY 30, 2001

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

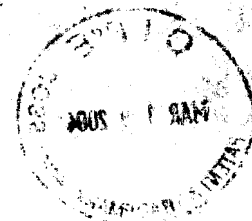
Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,



James E. Pittman
Attorney for Applicant
Registration No. 47,860

KLAUBER & JACKSON
411 Hackensack Avenue
Hackensack, NJ 07601
(201)487-5800





MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGIA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200100267 que tiene fecha de presentación en este Organismo el 30 de Enero de 2001.

Madrid, 16 de diciembre de 2003

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

CARMEN LENCE REIJA



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

P 2 0 0 1 0 0 2 6 7

NUMERO DE SOLICITUD

IMPIVA
Registro General

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.

Data 30 ENE. 2001

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD	FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM ENTRADAN 1.07 12.57h.
(3) LUGAR DE PRESENTACION VALENCIA		CODIGO

(4) SOLICITANTES(S)	APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA	NOMBRE	DNI
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS			

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE			
DOMICILIO	UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n		
LOCALIDAD	VALENCIA		
PROVINCIA	VALENCIA		
PAIS RESIDENCIA	ESPAÑA		
NACIONALIDAD	ESPAÑOLA		
TELEFONO	96 387 74 09		
CODIGO POSTAL	46022		
CODIGO PAIS	ES		
CODIGO NACION	ES		

(6) INVENTORES	(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR	(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD	COD. NACION
CORMA CANÓS	AVELINO	ESPAÑOLA	ES
DIAZ MORALES	URBANO	ESPAÑOLA	ES
FORNES SEGUI	VICENTE	ESPAÑOLA	ES

(9) TITULO DE LA INVENCION
MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLITICA (ITQ-20) Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCION

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.	<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO
--	---

(11) EXPOSICIONES OFICIALES	
LUGAR	FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	COD. PAIS	NUMERO	FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.	<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO
--	---

(14) REPRESENTANTE	APELLIDOS	NOMBRE	CODIGO
DOMICILIO	LOCALIDAD	PROVINCIA	COD. POSTAL

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN	FIRMA DEL FUNCIONARIO
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION	FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.	

1. O.E.P.M. Expediente



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

P200100267

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA (ITQ-20) Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN

Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, que presenta la fórmula empírica $x(M1/nXO_2) : yYO_2 : (1-y)SiO_2$, donde x tiene un valor inferior a 0.2; y tiene un valor menor de 0.1; M es al menos un catión inorgánico de carga $+n$; X es al menos un elemento químico con estado de oxidación $+3$, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe ; e Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación $+4$, preferentemente Ge, Ti, Sn, V . Este material puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende: preparar un precursor laminar, cristalizado a partir de una mezcla de reacción; someter el precursor a hinchamiento en una solución, para obtener un material laminar hinchado que se lava y seca para obtener un sólido hinchado; someter el sólido a deslaminado para obtener un material deslaminado en suspensión; separar el material deslaminado y eliminar restos orgánicos mediante

INTERCAMBIO CATIONICO Y/O CALCINACIÓN.

GRAFICO



DATOS DE PRIORIDAD			A1	12	PATENTE DE INVENCION	
31	NUMERO	32		FECHA	33	PAIS
21					NUMERO DE SOLICITUD 100207	
22					FECHA DE PRESENTACION	

71	SOLICITANTE (S)	NACIONALIDAD
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS		ESPAÑOLA
DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n VALENCIA 46022 VALENCIA		

72	INVENTOR (ES)	URBANO	AVELINO
DIAZ MORALES		VICENTE	
FORNES SEGUI			

73	TITULAR (ES)
----	--------------

11	N.º DE PUBLICACION	45	FECHA DE PUBLICACION	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)
----	--------------------	----	----------------------	----	-----------------------------------	---

51	Int. Cl.	CO1B 39/48, 39/04, B01J 29/06, C10G 11/05
----	----------	--

54	TITULO
MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLITICA (ITQ-20) Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCION	

57	RESUMEN
<p>UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA (ITQ-20) Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN</p> <p>Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, que presenta la fórmula empírica $x(M1/nXO2) : yYO2 : (1-y)SiO2$, donde x tiene un valor inferior a 0.2; y tiene un valor menor de 0.1; M es al menos un catión inorgánico de carga +n; X es al menos un elemento químico con estado de oxidación +3, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe; e Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, preferentemente Ge, Ti, Sn, V. Este material puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende: preparar un precursor laminar, cristalizado a partir de una mezcla de reacción; someter el precursor a hinchamiento en una solución, para obtener un material laminar hinchado que se lava y seca para obtener un sólido hinchado; someter el sólido a deslaminado para obtener un material deslaminado en suspensión; separar el material deslaminado y eliminar restos orgánicos mediante</p>	

**UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA
(ITQ-20) Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al sector de los
5 materiales zeolíticos microporosos, particularmente a
materiales zeolíticos deslaminados sintéticos, y más
particularmente a catalizadores correspondientes a tales
materiales.

OBJETOS DE LA INVENCION

10 La presente invención tiene como un primer objeto un
material cristalino microporoso útil como catalizador en
reacciones de craqueo de hidrocarburos, isomerización de
alcanos, desparafinado e isodesparafinado de parafinas.

Un segundo objeto de la invención es un método de
15 preparación del material zeolítico microporoso y sus
condiciones de síntesis más adecuadas.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

Los materiales laminares tales como arcillas,
fosfatos y fosfonatos de circonio, hidroxicarbonatos de
20 tipo hidrotalcita, ácidos silícicos (kanemita, magadiita,
etc.), sulfuros de metales de transición, grafito,
hidróxidos laminares y otros, son susceptibles de ser
hinchados en presencia de agua y/o cationes interlaminares
apropiados. Las láminas individuales de estos materiales
25 se mantienen unidas a través de enlaces débiles del tipo
enlace de hidrógeno y/o interacciones electrostáticas.
Estos enlaces se rompen fácilmente cuando la fuerza de
intercalación o la energía de solvatación de los cationes
son mayores que las fuerzas de atracción interlaminares.
30 Este es el caso, por ejemplo, de la montmorillonita sódica
que se hincha hasta distancias interlaminares superiores a
10nm, en presencia de un exceso de agua. El interés de los
materiales hinchados es hacer accesible a las moléculas
reactivas el espacio interlaminar, y consecuentemente, la
35 superficie interna, aumentando considerablemente la

superficie activa accesible del catalizador. Cuando el material intercalado entre las láminas del óxido mixto es eliminado por calcinación, el compuesto laminar hinchado colapsa, recuperando la distancia interlaminar original.

5 Varios procedimientos han sido desarrollados para evitar el colapso inerlaminar. Uno de ellos, consiste en la intercalación, por intercambio interlaminar o solvatación de cationes, de moléculas polares con cadenas hidrocarbonadas muy largas que dan lugar a materiales con
10 distancias de separación entre láminas muy grandes. En estas condiciones, las fuerzas de atracción interlaminar son muy débiles, y un tratamiento posterior, por ejemplo con ultrasonidos o agitación, puede llegar a separar definitivamente las láminas entre sí.

15 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con alta superficie externa y estructura cristalina, capaz de soportar centros ácidos Brönsted y Lewis.

20 Este nuevo material se obtiene a partir de un precursor laminar, que se transforma posteriormente a través de un proceso que conlleva la deslaminación del material laminar. El material es útil en reacciones tales desparafinado e isodesparafinado de parafinas, craqueo e
25 isomerización de alcanos.

El material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica de la presente invención (también identificado como ITQ-20 en el texto de la presente memoria descriptiva), se caracteriza porque

30 presenta, en estado calcinado a temperaturas entre 300°C y 800°C y anhidro, un patrón de difracción de rayos X concordante con los espaciados basales e intensidades resumidas en la siguiente tabla:

Tabla 1

d(Å)	(I/I ₀)*100
32.82±0.02	mf
11.97±0.03	d
10.05±0.04	d
9.39±0.06	m
7.05±0.05	d
6.93±0.02	d
6.56±0.05	d
5.64±0.07	d
4.77±0.08	d
4.27±0.04	d
3.98±0.08	d
3.89±0.08	d
3.72±0.03	d
3.53±0.05	d
3.46±0.07	d
3.34±0.06	d
2.90±0.08	d

donde

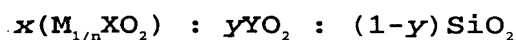
d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;

f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;

mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%

Por otra parte, el material también se caracteriza porque tiene la fórmula empírica



donde

x tiene un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.1, y más preferentemente inferior a 0.02, y puede tener el valor 0;

y tiene un valor menor de 0.1, preferentemente

inferior de 0.05, y más preferentemente menor de 0.02;

M es al menos un catión inorgánico de carga +n, que puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, como por ejemplo Na, K, Li, o hidrógeno;

5 X es al menos un elemento químico con estado de oxidación +3, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe;

10 Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V.

El material ITQ-20 tiene preferentemente características de superficie específica, medidas por adsorción-desorción de N_2 , de una superficie externa de al menos $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y preferentemente con más de $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
15 Es estable térmicamente hasta temperaturas de unos 800°C .

En la siguiente tabla se resumen valores obtenidos resultantes cuando se aplica la ecuación BET a los valores de la isoterma de adsorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido, a una serie de
20 muestras cuyos difractogramas de rayos X presenta valores de espaciados basales e intensidades relativas correspondientes a la tabla 1 más arriba expuesta:

Tabla 2

Muestra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$S_{\text{MIC}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$S_{\text{EXT}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$V_{\text{TOT}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$V_{\text{MIC}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$V_{\text{BJH}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$
	$^1)$	$^1)$	$^1)$	$^1)$	$^1)$	$^1)$
ITQ-20	571	123	448	0.4070	0.0562	0.2012

De acuerdo con la invención, el material ITQ-20
30 puede sintetizarse mediante un procedimiento que comprende las etapas que se especifican a continuación.

En una primera etapa se prepara un precursor sometiendo a calentamiento, con o sin agitación, a una temperatura entre 100 y 225°C , preferentemente entre 125
35 y 200°C , una mezcla de reacción que contiene agua y

una fuente de SiO_2 , que preferentemente tiene, para favorecer la formación del material final ITQ-19 sin la presencia de fases líquidas consideradas como impurezas, al menos un 30% de sílice sólida, como por ejemplo AEROSIL, LUDOX, ULTRASIL, HISIL, o tetraetilortosilicato (TEOS),

opcionalmente una fuente de al menos otro elemento tetravalente Y seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, V, Sn,

opcionalmente una fuente de al menos otro elemento trivalente X, seleccionado preferentemente entre Al, B, Ga, Fe, Cr,

un catión orgánico 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano como agente director de estructura, y

opcionalmente un catión inorgánico, preferentemente una fuente de un metal alcalino como por ejemplo un óxido, hidróxido o una sal de litio, sodio o potasio,

hasta conseguir una cristalización de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, comprendida entre los rangos

$\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$, preferiblemente $0.1-1.0$,

$\text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1.0$, preferiblemente $0-0.2$,

$\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1$, preferiblemente $0-0.05$, y más preferiblemente $0-0.01$,

$\text{YO}_2/(\text{YO}_2+\text{SiO}_2)$ menor de 1, preferiblemente menor de 0.1,

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100$, preferiblemente $1-50$,

donde

M es al menos un catión inorgánico de carga +n, que puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, como por ejemplo Na, K, Li;

X es al menos un elemento trivalente seleccionado preferiblemente entre Al, B, Ga, Fe y Cr;

Y es al menos un elemento tetravalente seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V;

5 R es un catión orgánico, preferentemente 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) puede añadirse en forma de hidróxido y otra sal, a la mezcla de reacción.

La definición de la composición mezcla de reacción en base a su fórmula empírica es la siguiente:

10
$$rROH : aM_{1/n}OH : xX_2O_3 : yYO_2 : (1-y)SiO_2 : zH_2O$$

donde M, X e Y tienen los significados más arriba especificados y donde

$r = 0.01-1.0$, preferiblemente $0.1-1.0$

$a = 0-1.0$, preferiblemente $0-0.2$

15 $x = 0-0.1$, preferiblemente $0-0.05$, y más preferiblemente $0-0.01$

y es menor de 1, preferiblemente menor de 0.1

$z = 0-100$, preferiblemente $1-50$.

20 En una realización, la mezcla de reacción es, en términos de moles de óxido por mol de sílice, la siguiente:

$$(0.1-1)ROH : (0-0.05)M_{1/n}OH : (0.0025-0.0335)Al_2O_3 : SiO_2 : zH_2O$$

25 donde

M tiene el significado más arriba especificado,

R es un catión orgánico que tiene función de agente director de estructura, y

z es un valor de 0 a 100, preferentemente 1-50.

30 La adición del o de los elementos trivalentes y/o tetravalentes puede realizarse anteriormente al calentamiento de la mezcla de reacción, o en una fase intermedia durante el calentamiento

35 Opcionalmente puede añadirse a la mezcla de reacción, una cantidad de material cristalino,

preferentemente con las características del material ITQ-19, como promotor de la cristalización. La cantidad de este material promotor está comprendida entre 0.01 a 15%, preferentemente 0.05 a 5%, en peso referido al total de sílice añadida.

La primera etapa tiene normalmente una duración de entre 1 y 30 días, preferentemente de 2 a 15 días, y resulta habitualmente en un sólido blanco.

Típicamente, el precursor tiene un patrón de difracción de rayos X con los espaciados basales e intensidades relativas correspondientes a los indicados en la siguiente tabla:

Tabla 3

$d(\text{\AA})$	$(I/I_0)*100$	$d(\text{\AA})$	$(I/I_0)*100$
11.22±0.02	mf	3.60±0.08	f
10.10±0.03	d	3.52±0.05	mf
8.81±0.05	d	3.42±0.06	f
7.05±0.01	d	3.36±0.04	f
6.30±0.01	m	3.32±0.05	d
5.60±0.02	d	3.30±0.01	d
5.28±0.05	f	3.14±0.07	d
4.98±0.06	f	3.10±0.02	d
4.72±0.01	d	3.09±0.03	d
4.38±0.02	f	3.01±0.01	d
4.21±0.02	f	2.81±0.04	d
3.90±0.03	d	2.61±0.04	d
3.83±0.08	m	2.51±0.05	d
3.73±0.07	m	2.48±0.09	d

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;

f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;

mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

En una segunda etapa del procedimiento, el precursor se somete a un hinchamiento en una solución de hinchamiento, para obtener un material laminar hinchado.

5 La solución de hinchamiento, contiene moléculas orgánicas que se intercalan para producir una separación de láminas del precursor. Tales moléculas orgánicas preferentemente poseen un grupo aceptor de protones y una cadena hidrocarbonada, y pueden seleccionarse entre moléculas de
10 alquilamonio, con un número de carbonos entre 4 y 24, preferentemente entre 16 y 19. Una molécula orgánica adecuada es el hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTMA⁺).

El hinchamiento se produce en vistas de que del precursor se intercambia y/o intercala con el compuesto
15 orgánico que mantiene las láminas del material laminar hinchado muy separadas de manera que se reducen sustancialmente las fuerzas atractivas que mantienen dichas láminas entre sí, si bien dichas fuerzas no deben
20 tampoco reducirse tanto como para que, en esta segunda etapa, se produzca una deslaminación.

De acuerdo con la invención, en una primera realización de la solución de hinchamiento, ésta comprende una suspensión del precursor en suspensión de sólido entre 10 hasta el 50 % en peso;

25 una solución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (OH⁻, Br⁻) al 10 hasta el 50 % en peso;

una solución de tetrapropilamonio (TPA⁺(OH⁻, Br⁻) al 20 hasta el 60 % en peso.

Como ejemplo de una solución de hinchamiento según
30 esta primera realización, esta puede comprender

una suspensión del precursor sólido al 20% en peso;

una solución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (OH⁻, Br⁻) al 29% en peso;

35 una solución de tetrapropilamonio (OH⁻, Br⁻) al 40% en peso,

con una relación en peso suspensión precursor :
solución hidróxido de cetiltrimetilamonio (OH^- , Br^-) :
solución de tetrapropilamonio(OH^- , Br^-) de 27:105:33.

En una tercera etapa del procedimiento según la
5 invención, el material laminar hinchado se lava y se seca
para obtener un sólido hinchado seco. Preferentemente, el
lavado se realiza exhaustivamente con agua y el secado se
efectúa preferentemente a temperaturas inferiores a
300°C, más preferentemente a temperaturas inferiores.

10 El sólido hinchado seco presenta un difractograma de
rayos X característico teniendo en cuenta el compuesto
orgánico intercalado entre las láminas. Típicamente,
dicho difractograma muestra los espaciados basales e
intensidades relativas correspondientes a los mostrados
15 en la siguiente tabla:

Tabla 4

$d(\text{\AA})$	$(I/I_0)*100$	$d(\text{\AA})$	$(I/I_0)*100$
37.89±0.02	mf	4.71±0.03	d
14.50±0.02	f	4.23±0.04	m
12.50±0.03	m	4.14±0.08	m
11.73±0.01	d	3.95±0.09	m
10.01±0.04	d	3.86±0.08	m
7.66±0.05	d	3.82±0.09	m
7.36±0.03	d	3.51±0.08	m
6.99±0.06	d	3.43±0.08	d
6.55±0.05	d	3.31±0.05	d
5.98±0.01	d	3.18±0.07	d
5.59±0.08	d	2.88±0.09	d
5.11±0.04	d		

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;

f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;

mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

En una cuarta etapa del procedimiento según la invención, el sólido hinchado seco se somete a un
5 deslaminado al menos parcial en agua, para obtener una suspensión que contiene un material al menos parcialmente deslaminado.

Esta cuarta etapa puede realizarse, por ejemplo, preparando primero una suspensión acuosa del sólido
10 hinchado seco, con una relación en peso agua/sólido hinchado seco de preferentemente entre 4 y 200 y más preferentemente entre 10 y 100. Seguidamente, la suspensión se somete a agitación controlada, mediante al menos una técnica seleccionada entre agitación mecánica,
15 ultrasonidos, secado por atomización ("spray-drying"), liofilización, y combinaciones de los mismos:

Normalmente, cuando la agitación se realiza mediante una técnica de ultrasonidos o mecánica durante entre 5 segundos y 20 horas, preferentemente entre 5 minutos y 10
20 horas. La suspensión agitada, que posteriormente se filtra y se lava, presenta normalmente una apariencia de gel debido a la presencia de pequeñas partículas de zeolita producidas en la deslaminación.

En una quinta etapa, el material al menos
25 parcialmente deslaminado se separa de la suspensión mediante técnicas en sí conocidas, como por ejemplo mediante filtración y/o centrifugación. En esta fase, puede incorporarse en la suspensión que contiene el material al menos parcialmente deslaminado se somete a
30 una floculación para mejorar las características de la filtración y/o centrifugación. Para ello, puede añadirse materiales floculantes tales como HAC, HCl o HNO₃.

En una sexta y última etapa, se eliminan restos orgánicos del material al menos parcialmente deslaminado
35 mediante un tratamiento seleccionado entre intercambios

catiónicos, calcinación, o combinaciones de los mismos. La calcinación puede realizarse en flujo de aire, a una temperatura entre 300°C y 800°C, preferentemente entre 400°C y 600°C, durante al menos 3 horas. El material
 5 resultante presenta un difractograma de rayos correspondiente a los valores indicados en la tabla 1.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Como parte integrante de la presente memoria descriptiva figuran unos dibujos, en los que

10 la figura 1 es un difractograma de un precursor PREITQ-19 típico resultante de la primera etapa del procedimiento de obtención del material ITQ-20;

la figura 2 es un difractograma de una muestra típica de un material laminar hinchado típico resultante
 15 de la tercera etapa del procedimiento de obtención del material ITQ-20;

la figura 3 es un difractograma de una muestra típica de un material deslaminado típico resultante de la quinta etapa del procedimiento de obtención del material
 20 ITQ-20;

la figura 4 es un difractograma de una muestra típica de un material ITQ-20 típico.

REALIZACIONES DE LA INVENCION

A continuación, se describirán unos ejemplos de
 25 realización de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

En este primer ejemplo se describe la preparación de un precursor laminar PREITQ-19 puramente silíceo. El gel
 30 de síntesis fue preparado utilizando: hidróxido de litio (Fisher), hidróxido de 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) monometilado y una disolución acuosa de sílice (30% en peso) (HS-30 Dupont, Aldrich).

35 0.175 g. LiOH.H₂O, 108.18 g. DABCO-Me-OH (0.5 M) y

16.667 g. SiO_2 (30% en peso) son mezclados y agitados vigorosamente en un baño termostático a 50°C hasta evaporar 52.151 g. de agua presentes en la mezcla. Así conseguimos un gel de síntesis con la siguiente

5 composición molar:

0.05 LiOH : 0.65 R-OH : 1 SiO_2 : 40 H_2O
($\text{R}=\text{DABCO Metilado}$)

Después de esto, el gel es introducido en autoclaves y se deja 7 días a 175°C con velocidad de rotación de 60

10 rpm.

Tras este tratamiento, las muestras son filtradas y lavadas con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado sea <9 , secándose a continuación, obteniendo el precursor laminar PREITQ-19, cuyo difractograma de rayos X

15 coincide con el de la Figura 1.

El material obtenido fue intercambiado con cetiltrimetilamonio (CTMA) según el siguiente procedimiento: 3 g. de muestra PREITQ-19 se suspendieron en una disolución que contenía 12 g. agua milliQ, 60 g. de

20 $\text{CTMA}^+(\text{OH}^-\text{Br}^-)$ (29% en peso) y 18 g. de $\text{TPA}^+(\text{OH}^-\text{Br}^-)$.

La suspensión se mantuvo a reflujo durante 16 horas a 80°C y a continuación se lavó exhaustivamente con agua y se separaron los líquidos de los sólidos. El precursor laminar hinchado obtenido presenta un difractograma

25 coincidente con la Figura 2, cuyos valores del espaciado d_{hkl} e intensidades relativas son los de la Tabla 4.

Al material obtenido se le añadieron 600 ml de agua destilada bajo agitación continua. A continuación, la suspensión fue tratada con ultrasonidos a una frecuencia

30 de 50Hz y una potencia de 50 Watios durante 1 hora, al final de los cuales la suspensión gelificada fue centrifugada y secada a 100°C . La muestra seca se calcinó a 540°C durante 7 horas dando lugar al material microporoso ITQ-20 del tipo reivindicado en esta patente

35 con un difractograma de rayos X coincidente con el de la

Figura 4 y con unos espaciados d_{hkl} como los de la Tabla 1.

Ejemplo 2:

Se repitió el proceso seguido en el Ejemplo 1 excepto
5 que la suspensión del producto obtenida después del
tratamiento con ultrasonidos fue acidificada con HCl 6N,
para facilitar la floculación del sólido en suspensión,
antes de la separación de la fase líquida de la fase
sólida. El sólido obtenido, una vez calcinado, presenta
10 un diagrama de difracción como el de la Figura 4 con
intensidades relativas correspondientes a las de la Tabla
1.

Ejemplo 3:

15 Se describe el mismo procedimiento del Ejemplo 1 pero
con un tratamiento final, previo a la calcinación, de
liofilización del gel resultante y posterior calcinación.

Ejemplo 4:

20 Este ejemplo describe el procedimiento usado en el
Ejemplo 1, sustituyendo el proceso de ultrasonidos por un
sistema en constante agitación, utilizando un agitador
tipo Cowles durante 1 hora y a 1840 rpm. La suspensión
obtenida se acidificó con HCl 6N ($\text{pH} \approx 2$), se lavó con agua
25 destilada, y se centrifugó varias veces hasta obtener un
pH final superior a 6. Una vez secado y calcinado a 540°C ,
el óxido laminar obtenido presentó un diagrama de
difracción básicamente coincidente con el de la Figura 4.

REIVINDICACIONES

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, caracterizado porque el material presenta, en estado calcinado a temperaturas entre 300°C y 800°C y anhidro, un patrón de difracción de rayos X concordante con

10

15

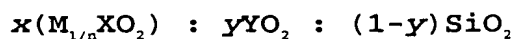
20

25

d(Å)	(I/I ₀)*100
32.82±0.02	mf
11.97±0.03	d
10.05±0.04	d
9.39±0.06	m
7.05±0.05	d
6.93±0.02	d
6.56±0.05	d
5.64±0.07	d
4.77±0.08	d
4.27±0.04	d
3.98±0.08	d
3.89±0.08	d
3.72±0.03	d
3.53±0.05	d
3.46±0.07	d
3.34±0.06	d
2.90±0.08	d

donde

- d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;
 m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;
 f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;
 mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%
 y porque tiene la fórmula empírica



donde

- x tiene un valor inferior a 0.2;
 y tiene un valor menor de 0.1

35

M es al menos un catión inorgánico de carga +n;

X es al menos un elemento químico con estado de oxidación +3, seleccionado preferentemente entre Al, Ga, B, Cr, Fe;

5 Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, seleccionado preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V.

2. Un material cristalino de acuerdo con la
10 reivindicación 1, caracterizado porque

x tiene un valor inferior a 0.1, preferentemente inferior a 0.02,

y tiene un valor inferior de 0.05, preferentemente menor de 0.02.

15

3. Un material cristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque x tiene el valor 0.

20 4. Un material cristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque M es H.

5. Un material cristalino según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque tiene
25 características de superficie específica, medidas por adsorción-desorción de N_2 , de una superficie externa de al menos $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y preferentemente con más de $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

6. Un procedimiento para sintetizar el material
30 cristalino de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende

una primera etapa en la que se prepara un precursor sometiendo a calentamiento, con o sin agitación, a una temperatura entre 100 y 225°C , preferentemente entre 125
35 y 200°C , una mezcla de reacción que contiene

una fuente de SiO_2 ,
 opcionalmente una fuente de GeO_2 ,
 opcionalmente una fuente de al menos otro
 elemento tetravalente Y seleccionado preferentemente
 5 entre Ge, Ti, V, Sn,
 opcionalmente una fuente de al menos otro
 elemento trivalente X, seleccionado preferentemente
 entre Al, B, Ga, Fe, Cr,
 catión orgánico 1-metil-1,4-
 10 diazabicyclo[2,2,2]octano,
 y agua,
 donde la mezcla de reacción tiene una
 composición, en términos de relaciones molares de óxidos,
 comprendida entre los rangos
 15 $\text{ROH}/\text{SiO}_2 = 0.01-1.0$, preferiblemente $0.1-1.0$,
 $\text{M}_{1/n}\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0-1.0$, preferiblemente $0-0.2$,
 $\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0-0.1$, preferiblemente $0-0.05$, y más
 preferiblemente $0-0.01$,
 $\text{YO}_2/(\text{YO}_2+\text{SiO}_2)$ menor de 1, preferiblemente menor de
 20 0.1,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0-100$, preferiblemente $1-50$,
 donde
 M es al menos un catión inorgánico de carga +n;
 X es al menos un elemento trivalente seleccionado
 25 preferiblemente entre Al, B, Ga, Fe y Cr;
 Y es al menos un elemento tetravalente seleccionado
 preferentemente entre Ge, Ti, Sn, V;
 R es un catión orgánico, preferiblemente 1-metil-
 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano,
 30 hasta conseguir una cristalización de la mezcla de
 reacción;
 una segunda etapa en la que el precursor se somete a
 un hinchamiento en una solución de hinchamiento, para
 obtener un material laminar hinchado;
 35 una tercera etapa en la que el material laminar

hinchado se lava y se seca para obtener un sólido hinchado seco;

una cuarta etapa en la que el sólido hinchado seco se somete a un deslaminado al menos parcial en agua, para
5 obtener una suspensión que contiene un material al menos parcialmente deslaminado;

una quinta etapa en la que se separa el material al menos parcialmente deslaminado de la suspensión;

10 una sexta etapa en la que se eliminan restos orgánicos del material al menos parcialmente deslaminado mediante un tratamiento seleccionado entre intercambios catiónicos, calcinación, o combinaciones de los mismos.

15 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el catión orgánico 1-metil-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano se añade en forma de hidróxido y otra sal, preferentemente haluro, a la mezcla de reacción.

20 8. Un procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le añade una cantidad de material cristalino, preferentemente con las características del material de una de las
25 reivindicaciones 1 a 4, como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida entre 0.01 a 15%, preferentemente 0.05 a 5%, en peso referido al total de sílice añadida.

30 9. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el precursor presenta un difractograma de rayos X que comprende valores correspondientes a

	$d(\text{\AA})$	$(I/I_0) \cdot 100$	$d(\text{\AA})$	$(I/I_0) \cdot 100$
	11.22 ± 0.02	mf	3.60 ± 0.08	f
	10.10 ± 0.03	d	3.52 ± 0.05	mf
	8.81 ± 0.05	d	3.42 ± 0.06	f
5	7.05 ± 0.01	d	3.36 ± 0.04	f
	6.30 ± 0.01	m	3.32 ± 0.05	d
	5.60 ± 0.02	d	3.30 ± 0.01	d
	5.28 ± 0.05	f	3.14 ± 0.07	d
	4.98 ± 0.06	f	3.10 ± 0.02	d
10	4.72 ± 0.01	d	3.09 ± 0.03	d
	4.38 ± 0.02	f	3.01 ± 0.01	d
	4.21 ± 0.02	f	2.81 ± 0.04	d
	3.90 ± 0.03	d	2.61 ± 0.04	d
	3.83 ± 0.08	m	2.51 ± 0.05	d
15	3.73 ± 0.07	m	2.48 ± 0.09	d

donde

d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;

m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;

20 f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;

mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

10. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la solución de hinchamiento con la que se obtiene el sólido hinchado seco, contiene moléculas orgánicas que se intercalan para producir una separación de láminas del precursor.

14. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque las moléculas orgánicas empleadas en la solución de hinchamiento con la que se obtiene el sólido hinchado seco se seleccionan entre moléculas que poseen un grupo aceptor de protones y una cadena hidrocarbonada.

12. Un procedimiento según la reivindicación 10 u 14, caracterizado porque las moléculas orgánicas empleadas en la solución de hinchamiento con la que se obtiene el sólido hinchado seco se seleccionan entre moléculas de alquilamonio, con un número de carbonos entre 4 y 24, preferentemente entre 16 y 19.

13. Un procedimiento según la reivindicación 10, 14 o 12, caracterizado porque las moléculas orgánicas empleadas en la solución de hinchamiento de la que se obtiene el sólido hinchado seco son moléculas de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTMA').

14. Un procedimiento según la reivindicación 6, 10, 14, 12 o 13, caracterizado porque la solución de hinchamiento comprende

una suspensión del precursor en suspensión de sólido entre 10 hasta el 50 % en peso;

una solución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (OH^- , Br^-) al 10 hasta el 50 % en peso;

una solución de tetrapropilamonio (TPA^+ (OH^- , Br^-) al 20 hasta el 60 % en peso..

15. Un procedimiento según la reivindicación 6, 10, 14, 13 o 14, caracterizado porque la solución de hinchamiento comprende

una suspensión del precursor sólido al 20% en peso;

una solución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (OH^- , Br^-) al 29% en peso;

una solución de tetrapropilamonio (OH^- , Br^-) al 40% en peso,

con una relación en peso suspensión precursor : solución hidróxido de cetiltrimetilamonio (OH^- , Br^-) : solución de tetrapropilamonio(OH^- , Br^-) de 27:105:33.

16. Un procedimiento según la reivindicación 13, 14 o 15, caracterizado porque el sólido hinchado seco tiene valores de difracción de rayos X correspondientes a

5	d(Å)	(I/I₀)*100	d(Å)	(I/I₀)*100
	37.89±0.02	mf	4.71±0.03	d
	14.50±0.02	f	4.23±0.04	m
	12.50±0.03	m	4.14±0.08	m
	11.73±0.01	d	3.95±0.09	m
10	10.01±0.04	d	3.86±0.08	m
	7.66±0.05	d	3.82±0.09	m
	7.36±0.03	d	3.51±0.08	m
	6.99±0.06	d	3.43±0.08	d
	6.55±0.05	d	3.31±0.05	d
15	5.98±0.01	d	3.18±0.07	d
	5.59±0.08	d	2.88±0.09	d
	5.11±0.04	d		

donde

- d es una intensidad relativa débil entre 0 y 20%;
 20 m es una intensidad relativa media entre 20 y 40%;
 f es una intensidad relativa media entre 40 y 60%;
 mf es una intensidad relativa media entre 60 y 100%.

17. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la cuarta etapa se realiza mediante al menos una técnica seleccionada entre agitación mecánica, ultrasonidos, secado por atomización ("spray-drying"), liofilización, y combinaciones de los mismos.

18. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la suspensión que contiene el material al menos parcialmente deslaminado se somete a una floculación.

19. Un procedimiento según la reivindicación 6,

caracterizado porque, en la sexta etapa, el material al menos parcialmente deslaminado se calcina en flujo de aire, a una temperatura entre 300°C y 800°C, durante al menos 3 horas.

5

20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque la temperatura es de 400°C a 600°C.

Figura 1

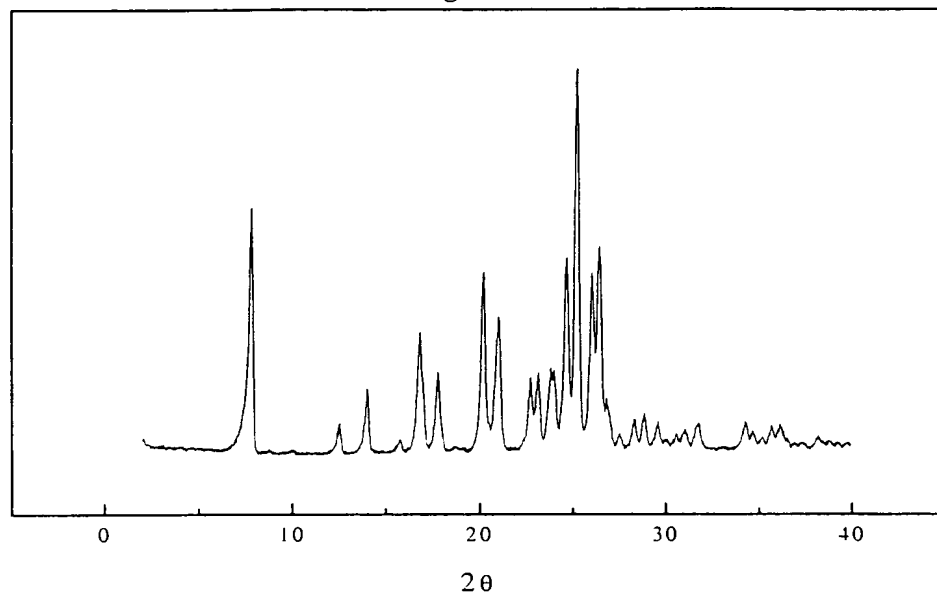


Figura 2

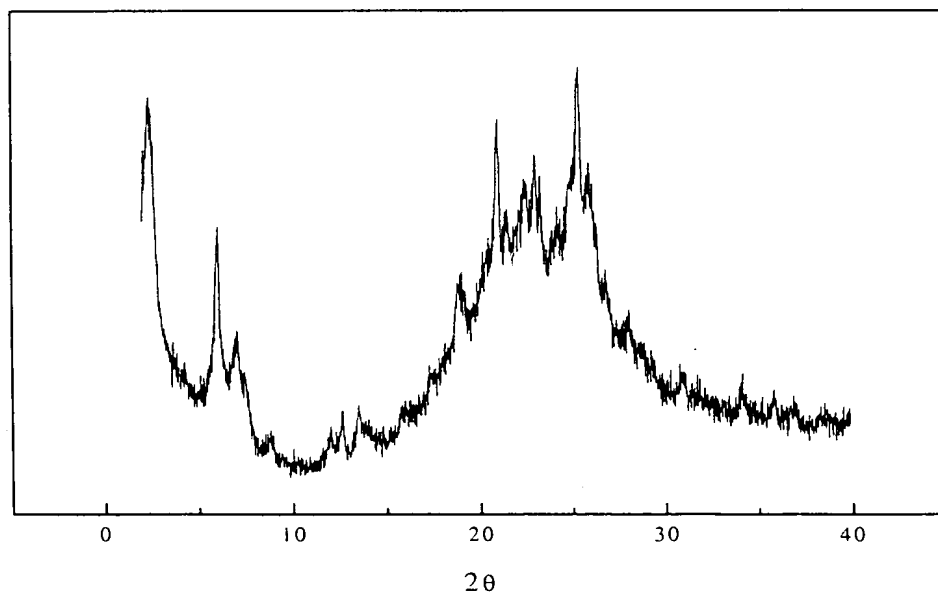


Figura 3

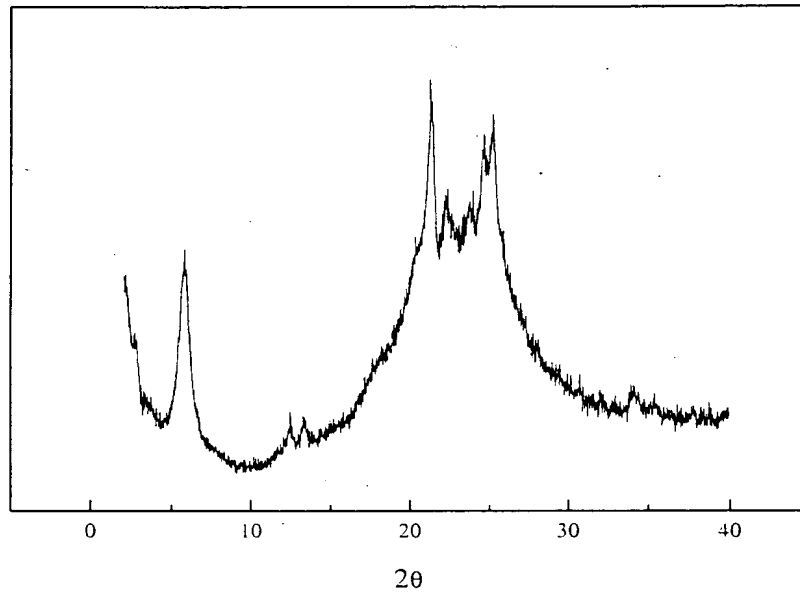


Figura 4

